

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-313144

(43)Date of publication of application : 08.11.1994

(51)Int.Cl.

C09D 11/18

(21)Application number : 05-102853

(71)Applicant : MITSUBISHI PENCIL CO LTD

(22)Date of filing : 28.04.1993

(72)Inventor : OSADA TAKAHIRO

(54) OIL-BASE BALL-POINT PEN

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an oil-base ball-point pen not suffering from the drip of a blob of ink and the direct flow of ink, therefore not suffering from the transfer of a blob of ink at the start of writing, can give a neat line of drawing and provides very good comfortableness in writing.

CONSTITUTION: This ink for an oil-base ball-point pen comprises a colorant, a solvent and additives, the said solvent comprises at least 50wt.% organic solvent having a vapor pressure of 0.1mmHg (at 20°C) or below and having a viscosity of 100mPa.S or below at a shear rate of 400s⁻¹ and a viscosity of 1000mPa.S or above at a shear rate of 5s⁻¹.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3258129

[Date of registration] 07.12.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-313144

(43)公開日 平成6年(1994)11月8日

(51)Int.Cl.⁵

C 0 9 D 11/18

識別記号

P U B

庁内整理番号

7415-4 J

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-102853

(22)出願日 平成5年(1993)4月28日

(71)出願人 000005957

三菱鉛筆株式会社

東京都品川区東大井5丁目23番37号

(72)発明者 長田 隆博

群馬県藤岡市立石1091番地 三菱鉛筆株式
会社研究開発センター内

(74)代理人 弁理士 藤本 博光 (外2名)

(54)【発明の名称】 油性ボールペン

(57)【要約】

【構成】 着色剤、溶剤および添加剤とからなる油性ボールペンインキにおいて、溶剤中に蒸気圧0.1 mmHg (°C)以下の有機溶媒を50重量%以上含有し、インキの粘度が剪断速度400 s⁻¹において100 mPa・S以下でかつ剪断速度5 s⁻¹において1000 mPa・S以上であることを特徴とする油性ボールペンインキ。

【効果】 本発明のボールペン用インキは、ボテ現象、直流現象が生じないため書きはじめにインキのかたまりが転写されることなく、きれいな描線を描くことができる。また筆記中の書き味もきわめて良好である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 着色剤、溶剤および添加剤とからなる油性ボールペンインキにおいて、溶剤中に蒸気圧0.1 mmHg (20℃) 以下の有機溶媒を60重量%以上含有し、インキの粘度が剪断速度400 S⁻¹において100 mPa・S以下でかつ、剪断速度5 s⁻¹において1000 mPa・S以上であることを特徴とする油性ボールペンインキ。

【請求項2】 請求項1記載の油性ボールペンインキを充填していることからなるボールペン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、油性ボールペン用インキおよびそれを用いたボールペンに関する。

【0002】

【従来の技術】 ボールペンは、ボール、チップホルダーからなるペン先、インキ収容管、ペン軸などから構成される。このボールペンによる筆記は、ペン先のボールの回転によりチップ内部より流出してくるインキが紙などの記録体に転写もしくは浸透し、特に転写により、筆跡・描線をつくりだす。その時、転写または浸透しきれなかった余剰のインキがチップホルダーの外周に付着し、書きはじめや時には、筆記途中でインキのかたまりが滴下されるいわゆるボテ現象が発生し、きれいな描線を得ることができないことがある。

【0003】 水性ボールペンは、粘度が数mPa・S以下の低粘性であるため、軽い筆記圧で書けることが利点であり、書き味が良好である特徴がある。しかしながら、インキがペン先からだらだらと流れでる直流現象や、反対にボールペンの先から空気が流入してインキが流出する逆流現象などが起り易い欠点があり、中綿と称する繊維の収束体などを用いてこれらの現象を防止する方法がとられている。また、溶媒が乾くため、蒸気圧が高く、キャップオフの状態では、先端が乾燥し、インキが流出しなくなり、書けなくなってしまうという問題もある。

【0004】 一方、油性ボールペンは使用するインキの粘度が数千mPa・S以上の高粘度であるため、ペン先からインキが流出する際にボールが回転するときの抵抗が大きいため書き味が悪い欠点がある。

【0005】 最近、上記の水性と油性との中間粘度領域（数mPa・S～数千mPa・S）のインキを用いる中粘度インキ用ボールペンが開発されている。しかし、上述の書き味、直流現象、ボテ現象、キャップオフでの性能、ペン構造などが相互に関係しあって、油性の中粘度用ボールペンは得られていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、油性の中粘度用ボールペンを開発することを目的とするものである。すなわち、ボテ現象、直流現象が生じず、キャップオフ性能や書き味のすぐれたボールペンおよびそれに用

いるボールペン用インキを提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記の目的を達成するため研究を重ねた結果、蒸気圧が特定条件下の溶媒を用い、特定剪断速度下の粘度を調整することにより、上記の目的とする油性ボールペンインキを得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】 本発明の油性ボールペンインキは、着色剤、溶剤および添加剤とからなる油性ボールペンインキにおいて、溶剤中に蒸気圧0.1 mmHg (20℃) 以下の有機溶媒を60重量%以上含有し、インキの粘度が剪断速度400 s⁻¹において100 mPa・S以下でかつ剪断速度5 s⁻¹において1000 mPa・S以上であることを特徴とする。

【0009】 また、本発明のボールペンは、前記本発明の油性ボールペンインキを充填していることを特徴とする。

【0010】 本発明の油性ボールペン用インキに用いる溶剤は、主溶剤として蒸気圧0.1 mmHg (20℃) 以下の有機溶媒を全溶媒中60重量%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは80%以上含有することが必要である。主溶剤の蒸気圧0.1 mmHg以上であると、溶媒の乾燥性が速く、ペン先でインキが固化し、キャップオフ性能などが著しく低下し、好ましくない。

【0011】 蒸気圧0.1 mmHg (20℃) 以下の有機溶媒としては、具体的にはベンジルアルコール (1 mmHg/58℃)、ジプロピレングリコール (0.01 mmHg以下/20℃、水溶)、ジエチレングリコールモノエチルエーテル (0.3 mmHg/25℃)、プロレングリコールモノフェニルエーテル (0.01 mmHg以下/20℃)、エチレングリコールモノブチルエーテル (0.852 mmHg/25℃)、トリエチレングリコールモノブチルエーテル (0.01 mmHg以下/20℃)、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル (0.03 mmHg/20℃) などがあげられる。また、アジピン酸オクチル (0.001 mmHg/85℃)、セバシン酸ジブチル (0.001 mmHg/71℃)、セバシン酸ジオクチル (5 mmHg/240℃)、グリセリン (0.0025 mmHg/50℃)、ポリプロピレングリコール (分子量400～700)、グリセリン誘導体（たとえばポリオキシプロピルトリオール、日本油脂社製“ユニオールTG-1000”、“ユニオールTG-2000”など）などがあげられる。

【0012】 さらに、エチレングリコールモノフェニルエーテル (0.03 mmHg/20℃)、エチレングリコールモノベンジルエーテル (0.02 mmHg/20℃)、エチレングリコールモノα-メチルベンジルエーテル (0.02 mmHg/20℃)、エチレングリコールモノα-ジメチルベンジルエーテル (0.02 mmHg/20℃)、エチレングリコールモノメチルフェニルエーテル (0.02 mmHg)、エチレングリコールモノ

ノジメチルフェニルエーテル異性体混合物(0.02 mmHg/20℃)、エチレングリコールモノエチルフェニルエーテル異性体混合物(0.02 mmHg/20℃)、エチレングリコールモノメチルベンジルエーテル異性体混合物(0.02 mmHg/20℃)、エチレングリコールモノエチルベンジルエーテル異性体混合物(0.02 mmHg/20℃)、エチレングリコールモノシクロヘキシルエーテル(0.01 mmHg/20℃)、エチレングリコールモノメンチルエーテル(0.02 mmHg/20℃)、エチレングリコールモノジヒドロ α -テルビニルエーテル(0.02 mmHg/20℃)、プロピレングリコールモノフェニルエーテル(0.03 mmHg/20℃)、プロピレングリコールモノベンジルエーテル(0.03 mmHg/20℃)、プロピレングリコールモノシクロヘキシルエーテル(0.04 mmHg/20℃)、プロピレングリコールモノテルビニルエーテル(0.02 mmHg/20℃)、

【0013】ジエチレングリコールモノフェニルエーテル(0.02 mmHg/20℃)、ジエチレングリコールモノベンジルフェニルエーテル(0.02 mmHg/20℃)、ジエチレングリコールモノエチルフェニルエーテル(0.02 mmHg以下/20℃)、エチレングリコールモノエチルベンジルエーテル(0.02 mmHg以下/20℃)、ジエチレングリコールモノシクロヘキシルエーテル(0.02 mmHg/20℃)、ジエチレングリコールモノメンチルエーテル(0.02 mmHg/20℃)、ジエチレングリコールモノジヒドロ α -テルビニルエーテル(0.02 mmHg/20℃)、ジプロピレングリコールモノフェニルエーテル(0.02 mmHg/20℃)、ジプロピレングリコールモノベンジルエーテル(0.02 mmHg/20℃)、ジプロピレングリコールモノシクロヘキシルエーテル(0.03 mmHg/20℃)、ジプロピレングリコールモノテルビニルエーテル(0.02 mmHg/20℃)などがあげられる。これらの主溶剤は使用量はインキ中60~95重量%である。60重量%未満であるとキャップオフ性能が低下するので好ましくない。

【0014】本発明に係るボールペン用インキは剪断速度400 s⁻¹において粘性が100 mPa・S以下であることが必要である。この理由は、筆記時にはボールの回転によりインキに剪断力がかかり通常400 s⁻¹以上の剪断速度であることに着目し、そのときの粘度について本発明者が検討を重ねた結果にもとづくものである。すなわち、剪断速度400 s⁻¹における粘度が、インキの紙などの被筆記物への浸透、ボテ現象の発生に関係し、100 mPa・S以下の粘度の場合はボテ現象が発生せず、100 mPa・Sをこえるとボテ現象が増加する。さらに、本発明に係るボールペン用インキは剪断速度5 s⁻¹における粘度が100 mPa・S以上であることが必要である。この理由は、直流現象は静止状態あるいは限りなく剪断速度が0 s⁻¹に近いときの粘度に関するもの本発明者の考えにもとづくものである。実際には測定可能な10 s

の粘度における現象の検討に基づくもので、1000 mPa・S以上では直流現象はなく、1000 mPa・S未満では直流現象が発生する。

【0015】本発明の油性ボールペン用インキに用いる着色剤は、通常、筆記具や塗料用インキに使用される染料や顔料が使用することが可能である。染料としては、塩基性染料、酸性染料、直接染料などはもちろん可溶化やマイクロカプセル化したものなどでも構わない。例えば、バリファストブラック#1802、同#1805、同#3820、バリファストバイオレット#1701、バリファストイエローAUM、同#3104、スピロンバイオレットC-RH、スピロンブラックCMH special、スピロンイエローC-GNH、スピロンオレンジGRH、スピロンレッドBEH、オーラミン、ローダミン、メチルバイオレット、マラカイトグリーン、クリスタルバイオレット、ピクトリアブルーBOHなどが挙げられる。また、顔料としては、無機顔料や有機顔料をそのまま用いても良いし、樹脂や界面活性剤などで表面改質した加工顔料や分散トナーを使用しても構わない。例えば、酸化チタン、カーボンブラック、フタロシアン系、アゾ系、アンスラキノン系、キナクリドン系、マイクロリズカラー(チバガイギー(株)製)、フジA Sカラー(富士色素(株)製)などがあげられる。添加量については特に制限はなく着色剤の溶解度や分散力に応じた量又は所望の色相や濃度に適した量であれば良いが、この量は筆記文字や描線のかすれ現象や筆記性不良と深く関係し添加量が多すぎると本発明のインキの組成でも効果が減少し、少量の場合はかすれや筆記不能は極度に減少するがボールペンとしての描線の発色が劣り、通常1~40重量%の範囲で用いられる。

【0016】本発明に係るボールペンインキの添加剤として、樹脂、防腐剤、増粘剤、防錆剤、潤滑剤などの油性インキに慣用されている助剤から選んで配合する。

【0017】たとえば、樹脂としては、通常の油性ボールペンインキに慣用されている樹脂、例えばケトン樹脂、スルフォアミド樹脂、マレイン酸樹脂、エステルガム、キシレン樹脂、アルキッド樹脂、フェノール樹脂、ロジン、ポリビニルピロリドンなどが用いられる。これらの樹脂は単独で用いてもよいし、2種以上混合して用いてもよく、その配合量は、インキ組成物全量に対して、0.1~20.0重量%範囲である。これらの樹脂は描線の耐水性や固着性などの向上や粘度の調整などの作用をする。

【0018】増粘剤としては、NLケミカルズ(株)製“ベントンSD-2”、“ベントン27”、日産ガードラー触媒社製“TIXOGEL VZ”、“TIXOGEL EZ”、SUD化学製“EX-0101”などの有機ベントナイト、日本アエロジル(株)製“アエロジル380”、“アエロジルCOK84”、水澤化学製“ミズカシルP-801”などのシリカ系、共栄油脂化学工

業製“ターレンVA-100”、“VA-500”、“VA-800”、伊藤製油製“ASA T-1”、“ASA T-51”、“ASA T-350F”、その他脂肪酸ポリアミドなどが添加される。

【0019】本発明のボールペンは、ボール、チップホルダーからなるペン先、インキ収容管、チップと該収容管をつなぐ継ぎ手、ペン軸などから構成され、該インキ収容管に前記した本発明のボールペン用インキを充填したものである。

【0020】本発明の油性ボールペン用インキは、そのインキ粘度と溶剤の蒸発速度が相互に関係して直流現象、ボテ現象を防止する効果が得られると考えられる。一般に、粘度が高い方が流出速度が遅く、溶剤の蒸発速度は速い方がボール近くの粘性が急激に上昇し直流が起こりにくい。また、速くなりすぎるとペン先が直ぐに筆記不良を起こす。本発明はこの点を溶剤の蒸気圧とインキの特定剪断速度下の粘度の調整することにより解決したものである。

【0021】

【実施例】実施例によって本発明を更に詳細に説明する。インキの評価テストは下記のように行った。また、試験に用いたボールペンは内径2.0mmのポリプロピレンチューブ、ステンレスチップ（ボールは超合金で、直径0.7mmである）を有するものである。このボールペンに実施例、比較例で得られたインキを充填し、下記の試験を行った。

【0022】粘度；レオメーターを用いて二重円筒法で25℃で測定した。

ボテ現象防止性；所定のインキをボールペンに充填した後、機械筆記試験機にて、速度4.5m/min、角度60°、荷重200gの条件で筆記した後チップホルダーに付着したインキの量を観察し、ほとんどないものを◎、わずかにあるものを○、少し多いものを△、非常に多いものを×として評価した。

直流防止性；所定のインキを充填したボールペン30本をペン先を下にして、温度50℃、湿度80%の恒温槽に3日間放置した後、直流現象の粘度を調べ、相対的にほとんどないものを◎、わずかにあるものを○、少し多いものを△、非常に多いものを×として評価した。

【0023】書き味；所定のインキを充填したボールペンで、フリーハンド筆記したときの筆感を、感応的に相対比較し、非常に軽い書味を◎、軽い書味を○、やや重い書味を△、重い書味を×とした。

キャップオフ性；所定のインキを充填したボールペンで筆記したときの初期の描線のカスレの長さを、ボールペンにインキを充填した直後のものと、温度25℃、湿度60%の恒温槽に90日間放置したものとを比較して、筆記した時の書初めのカスレ長さが0mmを◎、5mm以下を○、5～30mmを△、30mm以上を×として判定した。

【0024】実施例1～3、比較例1～3

表1の配合で、油性ボールペンインキを調製した。このインキを充填した所定のボールペンによる試験結果を表1に示す。配合組成中の黒色顔料は“バリファストブラック#3820”（オリエント化学工業製）、黄色顔料は“バリファストイエローAUN”（オリエント化学工業製）、カーボンブラックは“カーボンブラックMA-100”（三菱化成(株)製）を用いた。また、シリカは、“アエロジルCOK84”（日本アエロジル製）、有機ペントナイトは“EX-0101”（SUD化学製）、脂肪酸アミドは、ASAT-350F（伊藤製油）を用いた。ポリビニルブチラールは、“エスレックBBL-1”（積水化学工業(株)製）を用いた。ポリビニルピロリドンは、“ルビスコールK-30”（BASF(株)製）を用いた。

【0025】

【表1】

	主 溶 剤 蒸 気 圧 (mmHg)	実 施 例			比 較 例			
		1	2	3	1	2	3	
黒色塗料	—		15		10	15		
黄色塗料	—		2		2			
カーボンブラック	—	10		10			15	
トリプロピレングリコール モノブチルエーテル	0.03(20℃)	62	66	60	67	60		
ジプロピレングリコール	0.0107(20℃)	20		18	20			
ベンジルアルコール	1.0 (58℃)		10			10		
プロピレングリコール モノメチルエーテル	7.6 (20℃)						65	
エチレングリコール	0.05(20℃)						8	
シリカ	—	5			1			
有機ベントナイト	—		2					
脂肪酸アミド	—			2		5	2	
ポリビニルピロリドン	—		5			10		
ポリビニルブチラール	—	3		10			10	
粘 度	剪断速度 400s ⁻¹	—	23	92	56	15	980	54
(mPa・S)	“ 5s ⁻¹	—	1060	3560	2460	540	18200	1520
ポテ防止性	—	◎	○	○	○	×	○	
直流防止性	—	○	○	◎	×	○	○	
書き味	—	◎	○	◎	○	△	○	
キャップオフ性	—	○	○	○	○	△	×	

【0026】

【発明の効果】本発明のボールペン用インキは、ポテ現象、直流現象が生じないため書きはじめにインキのかた

まりが転写されことなく、きれいな描線を描くことができる。また筆記中の書き味もきわめて良好である。